

## **Procédé de fabrication et de séparation de composés dinitriles**

5 La présente invention concerne un procédé de fabrication et de séparation de composés dinitriles.

Elle se rapporte, plus particulièrement, à un procédé de fabrication et de séparation de composés dinitriles à partir d'un milieu provenant de l'hydrocyanation de mononitriles insaturés.

10 Les composés dinitriles tels que l'adiponitrile sont des intermédiaires chimiques importants pour la fabrication de nombreux composés. L'adiponitrile est, notamment, un intermédiaire chimique pour la synthèse de différents monomères utilisés dans la fabrication de polymère tels que les polyamides.

15 Par ailleurs, le procédé de synthèse de composés dinitriles utilisé industriellement consiste à réaliser une hydrocyanation en deux étapes de dioléfines, par exemple du butadiène.

Dans une première étape, la synthèse permet de produire des mononitriles insaturés. Ces derniers sont utilisés comme matière première dans une seconde étape pour être transformés en dinitriles par réaction avec une molécule de cyanure d'hydrogène. Généralement, ces deux  
20 étapes sont réalisées successivement avec une circulation des différents flux, comme par exemple le flux de système catalytique, entre celles-ci. Toutefois, elles peuvent être conduites de manière séparée et indépendante.

25 Le milieu réactionnel issu de la deuxième étape contient les dinitriles formés, les mononitriles non transformés et le système catalytique, ainsi que des sous-produits divers.

Les procédés comprennent des étapes de traitement de ce milieu réactionnel pour d'une part séparer le système catalytique et d'autre part séparer les dinitriles, des mononitriles qui seront  
30 avantageusement recyclés.

La séparation du système catalytique est généralement obtenue par décantation et/ou par extraction liquide/liquide avec un solvant d'extraction tels que des hydrocarbures.

La phase organique comprenant les mononitriles et dinitriles est traitée dans une étape de  
35 distillation pour séparer les mononitriles des dinitriles d'une part et les produits lourds d'autre part. Cette étape de distillation comprend, dans les procédés actuels, deux colonnes de distillation,

dans une première colonne les produits de point d'ébullition plus bas que celui des dinitriles, tels que les mononitriles sont séparés et récupérés en tête de colonne, la fraction lourde contenant les dinitriles est alimentée dans une seconde colonne de distillation permettant de distiller les dinitriles qui sont récupérés en tête de colonne.

5

Ce procédé présente plusieurs inconvénients dont celui de maintenir les composés dinitriles à une température élevée pendant une durée relativement longue.

10 Ce maintien à une température élevée favorise la formation de sous produits provenant de la dégradation des dinitriles. Ainsi dans le cas de l'adiponitrile, il se forme notamment un sous produit, l'iminocyanocyclopentane (ICCP). Ce sous produit est très difficilement séparable de l'adiponitrile. En outre, dans les procédés de transformation de l'adiponitrile en d'autres composés comme par exemple, en hexaméthylène diamine, les sous produits peuvent être transformés en d'autres composés difficilement séparables. Ainsi, au cours de l'hydrogénation de l'adiponitrile en  
15 hexaméthylènediamine, l'ICCP est transformé en aminométhylènenecyclopentaneamine (AMCPA). Ces impuretés ne peuvent être admises dans les procédés de fabrication de polymères tels que le polyamide, notamment quand ceux-ci sont utilisés pour la fabrication de fils textiles.

20 Un des buts de la présente invention est de remédier à ces inconvénients en proposant un nouveau procédé de préparation et de séparation de composés dinitriles permettant, notamment, de limiter et minimiser la formation de sous-produits pendant la récupération et extraction des composés dinitriles formés.

25 La présente invention a pour objet un procédé de fabrication et de séparation de dinitriles à partir d'un milieu provenant de l'hydrocyanation de mononitriles insaturés caractérisé en ce qu'il consiste à

- 30 > Alimenter le milieu contenant les composés dinitriles dans une colonne de distillation, avantageusement au niveau d'un plateau théorique de la colonne
- > A récupérer en tête de colonne les composés de point d'ébullition plus bas que celui des dinitriles
- > A récupérer la fraction intermédiaire contenant les dinitriles à partir d'un plateau théorique situé à une partie inférieure de la colonne par rapport au plateau d'alimentation du milieu contenant les dinitriles
- 35 > A récupérer les produits de point d'ébullition plus élevé que celui des dinitriles en pied de colonne.

Selon une caractéristique de l'invention, la température de pied de colonne est inférieure à 200°C, de préférence comprise entre 140°C et 190°C. Une telle température de pied de colonne permet de limiter la formation de sous-produits notamment par dégradation thermique des dinitriles. Par température de pied de colonne, on entend la température de la phase liquide dans le bouilleur de la colonne ainsi que la température de paroi dudit bouilleur.

Avantageusement, la fraction intermédiaire comprenant les dinitriles est récupérée sans reflux ou avec un reflux. Le taux de reflux peut représenter de 1 à 6 % en poids de la fraction récupérée. Le reflux peut être introduit dans la colonne au même niveau que le prélèvement de la dite fraction ou à un niveau différent.

Selon une autre caractéristique de l'invention, les composés dinitriles produits par le procédé de l'invention sont des composés de formule générale (I) suivante.



dans laquelle le radical R représente un radical hydrocarboné saturé comprenant de 2 à 10 atomes de carbone.

Les composés dinitriles préférés de l'invention sont choisis dans le groupe comprenant l'adiponitrile, le méthyl-glutaronitrile, l'éthyl succinonitrile.

La distillation est réalisée sous une pression adaptée en fonction de la nature des composés dinitriles à séparer, de préférence à une pression comprise entre 1 kPa et 5 kPa.

La distillation de l'invention peut être réalisée dans tout dispositif convenable tel que colonne à plateaux, colonne à remplissage, colonne à cloisons. Le nombre de plateaux théoriques de la colonne est déterminé en fonction de la nature des composés à traiter. Généralement, des colonnes présentant un nombre de plateaux théoriques compris entre 6 et 20 sont convenables pour l'invention.

La fraction intermédiaire comprenant les composés dinitriles est soutirée de la colonne de distillation avantageusement à l'état liquide ou à l'état vapeur. La fraction recueillie en tête de colonne contient, dans le cas d'un procédé d'hydrocyanation, les mononitriles insaturés présents dans le milieu.

Le procédé de l'invention permet de récupérer des dinitriles contenant une très faible quantité de sous-produits provenant de la décomposition thermique des composés dinitriles. Les dinitriles ainsi récupérés peuvent être soumis à une séparation, par exemple par distillation, pour récupérer

d'une part l'adiponitrile et d'autre part les autres dinitriles formés comme le méthyl-glutaronitrile, l'éthyl succinonitrile.

Par ailleurs, le procédé de l'invention permet d'obtenir des composés dinitriles contenant une très faible concentration d'impuretés en utilisant une seule colonne de distillation, c'est à dire avec un coût d'investissement et de fonctionnement réduit par rapport aux installations actuelles comprenant deux colonnes montées en série.

D'autres avantages, détails de l'invention apparaîtront plus clairement au vu de la description d'un exemple de réalisation du procédé de l'invention donné uniquement à titre d'illustration et fait en référence aux figures annexées dans lesquelles :

- la figure 1 représente un schéma synoptique d'une installation de séparation de dinitriles de l'art antérieur,
- la figure 2 représente un schéma synoptique d'un mode de réalisation d'une installation de séparation de dinitriles conforme à l'invention.

#### EXEMPLE COMPARATIF 1 :

En référence à la figure 1, un mélange issu d'un procédé de fabrication d'adiponitrile par hydrocyanation de pentènenitriles en présence d'un système catalytique comprenant un complexe organométallique de nickel et de tritolylphosphite et d'un acide de Lewis ( $\text{ZnCl}_2$ ), est alimenté en 1 dans une première colonne 2 de distillation comprenant un garnissage et présentant un nombre de plateaux théoriques égal à 6. La température de pied de colonne est de  $161^\circ\text{C}$ , et la pression de fonctionnement est de 2 kPa.

Le soutirage d'une fraction de tête 5 est réalisé avec un reflux 4. la fraction 5 soutirée comprend les produits présentant une température d'ébullition inférieur à celle de l'adiponitrile ou plus généralement à celles des dinitriles présents dans le milieu. Comme cela est indiqué dans le tableau I ci-dessous, cette fraction de tête est constituée principalement de pentènenitriles qui n'ont pas été transformés en dinitriles.

Le liquide présent en fond de colonne circule dans une boucle 7 comprenant un bouilleur. Une fraction 6 de queue est soutirée en fond de colonne 2 ou à partir de cette circulation.

Cette fraction 6 est alimentée dans une seconde colonne 8 de distillation. Dans l'exemple illustré, la colonne 8 est semblable à la colonne 2. La température de pied de colonne est de  $164^\circ\text{C}$  et la pression de 2 kPa.

L'alimentation de la fraction 6 est réalisée au niveau d'un plateau intermédiaire de la colonne 8. Les dinitriles dont l'adiponitrile sont récupérés sous forme de fraction de tête 9, avec un reflux 10.

Les composés de point d'ébullition plus élevé que celui de l'adiponitrile et des dinitriles présents sont récupérés sous forme d'une fraction de queue 11. Comme dans la colonne 2, une circulation 12 du liquide présent dans le fond de colonne est réalisée avec présence d'un bouilleur dans la boucle de circulation.

5 La composition des différentes fractions est indiquée dans le tableau I ci-dessous.

Le temps de séjour du mélange et notamment de l'adiponitrile et des dinitriles est la somme des temps de séjour dans les colonnes 2 et 8.

La concentration en ICCP dans la fraction de tête 9 de la seconde colonne 8 est de 0,08 % en poids.

10

Tableau I

	mélange1	Fraction 5	Fraction 6	Fraction 9	Fraction 11
pentènenitriles (% poids)	19,6	97,6	0,16	0,17	0
Dinitriles (% poids)	80	2,4	99,34	99,82	90,99
composés lourds (% poids)	0,4	0	0,5	0,01	9,01
flux total (kmol/h)	1	0,2	0,8	0,76	0,04

Par composés lourds, on désigne les composés de point d'ébullition supérieur à celui de l'adiponitrile

15

## EXEMPLE 2

En référence à la figure 2, un mélange correspondant à celui de l'exemple 1 est alimenté en 13 sur un plateau intermédiaire d'une colonne 14 de distillation à garnissage. Cette colonne présente 6 plateaux théoriques et fonctionne sous une pression de 2 kPa avec une température de pied de colonne de 164°C.

20

Les composés de point d'ébullition plus faible que ceux des dinitriles présents, plus particulièrement de celui de l'adiponitrile sont récupérés en tête de colonne 14 avec un reflux 16. La composition de cette fraction de tête 15 est indiquée dans le tableau II ci-dessous et comprend notamment les pentènenitriles qui n'ont pas été transformés.

25

Les composés de point d'ébullition plus élevé que ceux des dinitriles présents, plus particulièrement de celui de l'adiponitrile sont récupérés en pied de colonne 14 sous forme d'une

fraction 17 avec une circulation du liquide en fond de colonne à travers un boucle 18 comprenant un bouilleur. La fraction 17 peut être avantageusement concentrée avant d'être recyclée dans la boucle 18.

Les dinitriles dont l'adiponitrile sont récupérés dans une fraction 19 par soutirage à partir d'un plateau intermédiaire situé à une position inférieure par rapport à l'alimentation 13 du mélange à traiter.

La composition des différentes fractions est indiquée dans le tableau II ci-dessous.

Le temps de séjour du mélange et notamment des dinitriles dont l'adiponitrile est de même ordre de grandeur que celui observé dans la colonne 8 de l'exemple 1. Ainsi, le procédé de l'invention permet de séparer et récupérer les dinitriles dont l'adiponitrile avec un temps de séjour de ce composé dans la colonne de distillation inférieur à celui observé dans l'exemple 1. En effet, le temps de séjour dans la colonne 2 est supprimé avec le procédé de l'invention.

Le procédé de l'invention permet de récupérer des dinitriles contenant 0,04 % en poids d'ICCP.

Tableau II

	Melange 1	Fraction 15	Fraction 19	Fraction 17
Pentènenitriles (% poids)	19,6	97,6	0,17	0
adiponitrile (% poids)	80	2,4	99,82	90,99
composés lourds (% poids)	0,4	0	0,01	9,01
flux total (kmol/h)	1	0,2	0,76	0,04

## Revendications

- 5 1. Procédé de fabrication et de séparation de dinitriles à partir d'un milieu provenant de l'hydrocyanation de mononitriles insaturés caractérisé en ce qu'il consiste à
- Alimenter le milieu contenant les composés dinitriles dans une colonne de distillation
  - A récupérer en tête de colonne, les composés de point d'ébullition plus bas que celui des dinitriles
  - 10 ➤ A récupérer la fraction intermédiaire contenant les dinitriles à partir d'un plateau théorique situé à une partie inférieure de la colonne par rapport au point d'alimentation du milieu contenant les dinitriles, et
  - A récupérer en pied de colonne, les produits de point d'ébullition plus élevé que celui des dinitriles.
- 15 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la température de pied de colonne est inférieure à 200°C, de préférence comprise entre 140°C et 190°C.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que la récupération de la fraction
- 20 intermédiaire est récupérée sans reflux.
4. procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que la récupération de la fraction intermédiaire est effectuée avec un taux de reflux compris entre 1 et 6% en poids de la fraction intermédiaire.
- 25 5. procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que les composés dinitriles sont des composés de formule générale (I) suivante.
- $$\text{NC} - \text{R} - \text{CN} \quad (\text{I})$$
- 30 dans laquelle le radical R représente un radical hydrocarboné saturé comprenant de 2 à 10 atomes de carbone.
6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que les dinitriles sont choisis dans le groupe comprenant l'adiponitrile, le méthyl-glutaronitrile, l'éthyl succinonitrile.

7. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il est réalisé sous une pression comprise en 1 kPa et 5 kPa.
8. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce la colonne de  
5 distillation est une colonne à plateaux, une colonne à garnissage ou une colonne à cloisons.



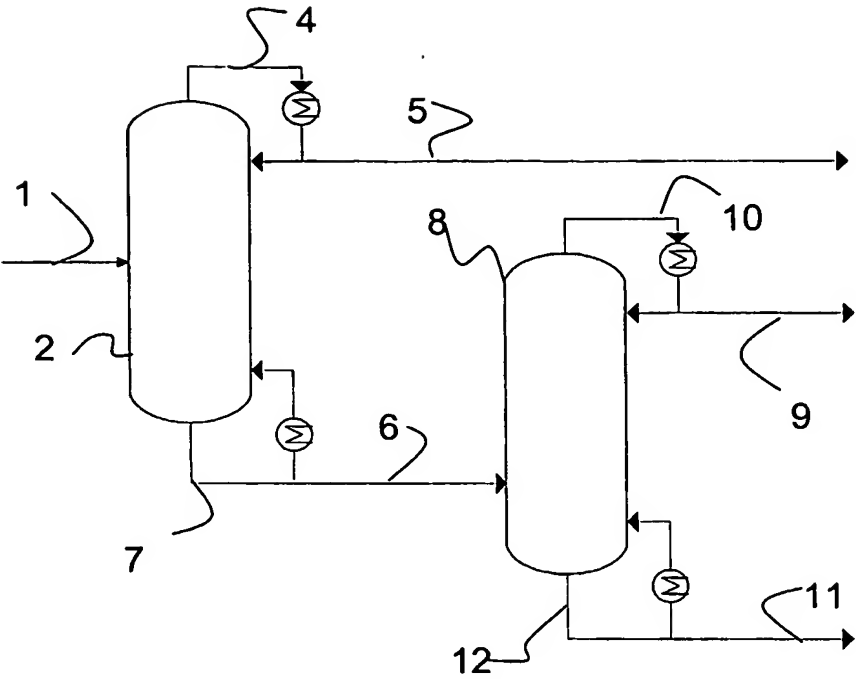


FIG 1

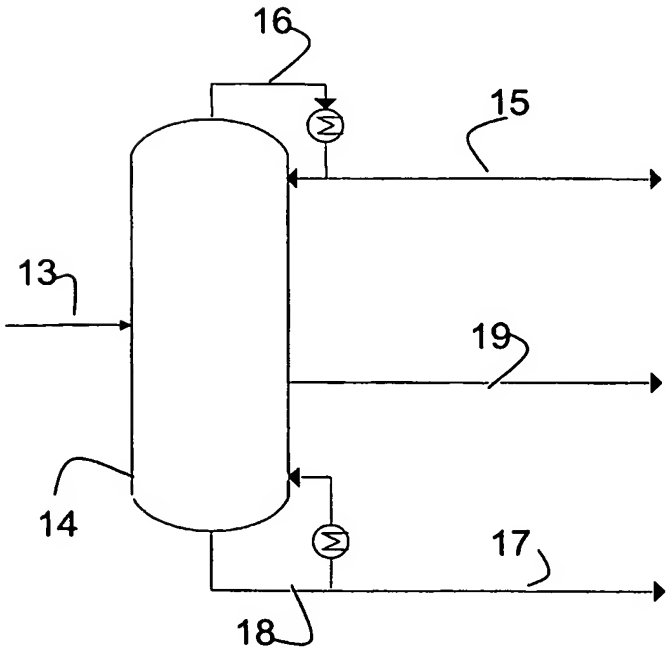


Fig 2

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR2004/001972

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07C253/34 C07C253/10 C07C255/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, CHEM ABS Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 12 68 611 B (VICKERS-ZIMMER AG) 22 May 1968 (1968-05-22) the whole document -----	1



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

\*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

\*E\* earlier document but published on or after the international filing date

\*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

\*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

\*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

7 January 2005

Date of mailing of the international search report

18/01/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Zervas, B

### Information on patent family members

PCT/FR2004/001972

**NONE**

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Document internationale No

PCT/FR2004/001972

## A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 7 C07C253/34 C07C253/10 C07C255/04

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C07C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, CHEM ABS Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	DE 12 68 611 B (VICKERS-ZIMMER AG) 22 mai 1968 (1968-05-22) le document en entier -----	1

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

### \* Catégories spéciales de documents cités:

- \*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- \*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- \*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- \*X\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- \*Y\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- \*Z\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

7 janvier 2005

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

18/01/2005

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Zervas, B

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Dem. de Internationale No

PCT/FR2004/001972

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
DE 1268611	B	22-05-1968	AUCUN